Über Aldehyde und Ketone der Pyridinreihe.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Philosophischen Fakultät

zur

Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

der

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt am 4. Nov. 1936 von

Hermann Wolz

aus Bütthard.

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg.

Referent:
Professor Dr. B. Emmert

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. B. Emmert in der Zeit vom Wintersemester 1934/35 mit Sommersemester 1936 im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

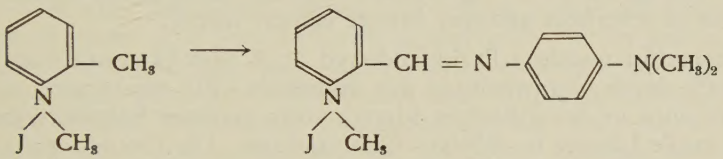
Ich danke meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die Anregungen und Unterstützungen bei der Durchführung dieser Arbeit und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549802_0007

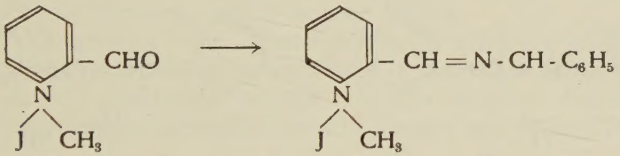
Zur Darstellung der für viele Synthesen so wichtigen Aldehyde der Pyridinreihe ist bis heute noch keine Methode gefunden, die Anspruch auf technische Bedeutung erheben könnte.

A. Kaufmann und L. G. Valette[1]) gelang es zuerst den α-Pyridinaldehyd nach einer allerdings mühsamen Methode zu erhalten. Sie kondensierten zunächst α-Picolinjodmethylat mit Nitrosodimethylanilin, eine Reaktion die in schwach alkalischer Lösung (Zusatz von Piperidin) gut verläuft. (Formel I —> II.)



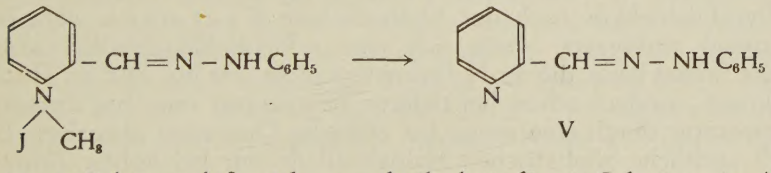
I II

Das Kondensationsprodukt wurde in salzsauerer Lösung hydrolysiert und der entstehende Aldehyd (III) ohne vorhergehende Isolierung mit Phenylhydrazin kondensiert.



III IV

Das entstehende Phenylhydrazon wurde durch Erhitzen im Hochvakuum auf den Schmelzpunkt 244° in Jodmethyl und α-Pyridylaldehydphenylhydrazon (V) gespalten.

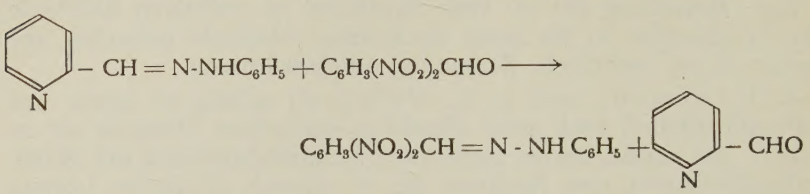


V

Letztere Substanz läßt sich zwar hydrolytisch mit Salzsäure in Aldehyd und Phenyldrazon spalten; da sich aber namentlich beim Er-

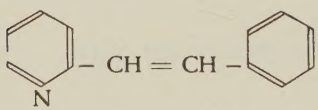
1) A. Kaufmann und L. G. Valette B. 45, 1736 (1912); 46, 49 (1913).

kalten die Ausgangssubstanz weitgehend im Gleichgewicht zurückbildet, mußte zur Bindung des Phenylhydrazins Dinitrobenzaldehyd zugesetzt werden, worauf das Phenylhydrazin als unlösliches Dinitrobenzaldehydrazon in den Niederschlag ging. (Gleichung A.)

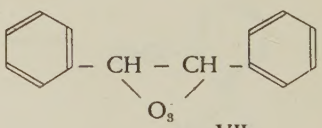


Die Lösung enthält den gesuchten α-Pyridylaldehyd, der durch Ausäthern in scheinbar geringer Menge isoliert wurde.

Fernerhin wurde α-Pyridylaldehyd auch von Harries u. Lénart[2]) durch Ozonspaltung des Stilbazols (VI) gewonnen. α-Stilbazol wird in der 10fachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und in die Lösung 6—8%iges Ozon geleitet. Die Ozonisierung pro Gramm Stilbazol dauert 2 Stdn.; das Ozonid (VII) wird auf dem Wasserbad zersetzt, die Lösung im Vakuum eingedampft, wobei der Benzaldehyd mit der Salzsäure fortgeht. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, macht mit Kaliumkarbonat alkalisch und treibt den α-Pyridylaldehyd mit Wasserdampf über.



VI



VII

Wie schon erwähnt, eignen sich diese Methoden nicht für die Darstellung größerer Mengen des Aldehyds.

α-Picolin selbst kondensiert sich mit Nitrosodimethylanilin nicht, sondern nur in Form seiner quartären Salze. Die Darstellung des α-Pyridylaldehyds nach der Methode von Kaufmann wäre bedeutend verbessert, wenn sich eine α-Picolinhalogenalkylverbindung finden ließe, die ihr Halogenalkyl nicht erst bei 240° im Hochvakuum, sondern schon bei tieferer Temperatur oder bei Zimmertemperatur durch eine möglichst einfache Operation abspaltet. Da sich sämtliche aliphatischen Halogenalkyle nur bei hohen Temperaturen abspalten lassen, können nur Arylhalogene des α-Picolins verwendet werden.

---

2) Lenart, B. 47, 808 (1914); Harries und Lenart, A. 41, 96.

Th. Zinke, G. Heuser, W. Möller[3]) fanden, daß sich 2,4-Dinitrochlorbenzol sehr leicht an Pyridin zu Dinitrophenyl-Pyridiniumchlorid anlagert. Das Dinitrophenyl-Pyridiniumchlorid läßt sich nun wieder mit Natriumnitrit, Natriumacetat, stark verdünntem Ammoniak in Pyridin und Dinitrochlorbenzol spalten.

Es wurde daher versucht, 2,4-Dinitrochlorbenzol an α-Picolin anzulagern. Dabei zeigte es sich jedoch, daß die Reaktion zwischen Dinitrochlorbenzol und α-Picolin wesentlich komplizierter verläuft, als die mit Pyridin; denn es bilden sich reichlich schwarze ölige Nebenprodukte, während die Ausbeute an Dinitrophenyl-α-picoliniumchlorid gleich Null ist. Interessant war die Feststellung, daß zwar α-Picolin mit Dinitrochlorbenzol keine Picolinium-Verbindung gibt, wohl aber β-Picolin[4]). Diese Feststellung wurde auf folgende Weise gemacht: von Schuchard bezogenes α-Picolin gab in geringer Menge quartäres Salz, doch erwies sich dies bei näherer Untersuchung (Kondensationsversuch mit Nitrosodimethylanilin) als β-Picolinium-Verbindung. Es handelt sich also um eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit α-Picolin. Reinstes α-Picolin gibt überhaupt keine Reaktion, β-Picolin dagegen in befriedigender Ausbeute (bis zu 40% der theoretisch möglichen Menge).

Versuche, durch Änderung des Lösungsmittels und Zugabe von Schwermetallchloriden eine Anlagerung von Dinitrochlorbenzol an α-Picolin herbeizuführen, bezw. die Ausbeute bei der Reaktion mit β-Picolin zu verbessern, hatten keinen Erfolg.

Durch Umsetzung von Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid mit Anilin konnte Phenyl-Picoliniumchlorid in einer Ausbeute von 70% der theoretisch möglichen Menge erhalten werden. Auch das als Zwischenprodukt auftretende Dianilid konnte gefaßt und analysiert werden.

Da sich β-Picolin dadurch auszeichnet, daß es keine Kondensationsreaktionen eingeht, kommt 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid und Phenyl-β-picoliniumchlorid für die Darstellung des β-Pyridylaldehyds nicht in Frage.

Halogenaryle werden bekanntlich umso leichter an Pyridin-Abkömmlinge angelagert, je mehr negative Gruppen das Aryl enthält. Aus diesem Grunde schien die Anlagerung von Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) an α-Picolin mehr Aussicht auf Erfolg zu haben. Das ist auch der Fall. Doch ist hier das Clorid (Pikryl-α-picoliniumchlorid) selbst schwer zugänglich, denn es bildet sich immer bei

---

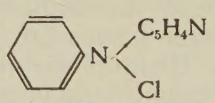
3) Th. Zinke, G. Heuser und W. Möller, A. 330, 361; A. 333, 296 (1904).
Ferner Spiegel, B. 32, 2834 (1899); 34, 30, 21 (1901); Vongerichten, B. 32, 2571 (1899).

4) Es könnte also auf diese Weise β-Picolin neben α-Picolin nachgewiesen werden.

der Reaktion der Hauptsache nach das schwerer lösliche Pikryl-α-picoliniumpikrat[5]). Bei den verschiedenen Versuchen konnte zwar stets die Bildung von Pikryl-α-picoliniumchlorid nachgewiesen werden, doch war wegen der Unbeständigkeit der Verbindung eine Isolierung in kristallisierter Form unmöglich. Pikryl-α-picoliniumchlorid zersetzt sich nämlich in alkoholischer Lösung langsam unter Bildung von Pikryl-α-picoliniumpikrat. Sofortige Zersetzung tritt beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren ein.

Kondensationsversuche von Pikryl-α-picoliniumchlorid und Pikryl-α-picoliniumpikrat mit p-Nitrosodimethylanilin zeigten kein positives Ergebnis. Damit scheint es nicht möglich zu sein, auf dem oben angeführten, einfachen Weg zum Pyridinaldehyd zu gelangen.

Im Anschluß an diese Arbeiten waren einige Versuche mit Aminopyridin von Interesse. Zinke und Mitarbeiter[6]) erhielten bekanntlich bei der Einwirkung von Anilin auf 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid das Phenyl-pyridiniumchlorid neben Dinitranilin. Obwohl sich nur das β-Aminopyridin dem Anilin in seinen Reaktionen ähnlich verhält, wurden zunächst Versuche mit α-Aminopyridin angestellt. Dabei zeigte es sich, daß α-Aminopyridin mit 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid analog dem Anilin unter Bildung von Pyridyl-pyridiniumchlorid (VIII) reagiert.



VIII

Da letztere Verbindung äußerst hygroskopisch ist, wurde sie als Chloro-platinat, Pikrat und Perjodid identifiziert.

Der Reaktionsverlauf kann im Anschluß an die Ausführungen Zinke's folgendermaßen gedeutet werden: Durch die Einwirkung des α-Aminopyridins wird der Pyridinring des Dinitrophenyl-pyridiniumchlorids am Stickstoffatom aufgespalten und es entsteht — analog der Reaktion mit Anilin — unter Abspaltung von Dinitranilin als Zwischenprodukt eine Di-(α-pyridylamino)verbindung. (IX).

$$NC_5H_4 - NH - CH = CH - CH = CH - CH = N - C_5H_4N$$

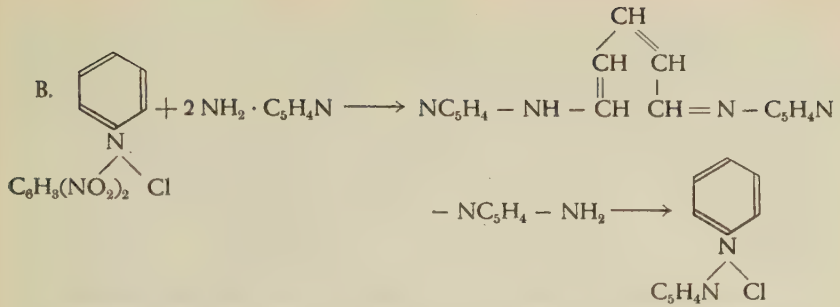
IX.

Die Di-(α-pyridylamino)verbindung konnte gefaßt und analysiert werden. Beim weiteren Erwärmen spaltet sie ein Molekül Aminopyridin ab und der Pyridinring wird wieder geschlossen. (Gleichung B.)

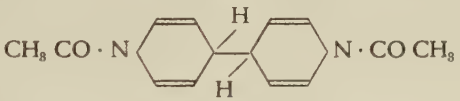
---

5) Ähnliches beobachteten schon M. Busch und W. Kögel beim Pyridin: Journ. f. pr. Chem. **84**, 507 (1911).

6) A. **330**, 361; **333**, 296 (1904).



Nachdem es sich gezeigt hatte, daß der α-Pyridinaldehyd vom Dinitro- bzw. Trinitrophenyl-α-picoliniumchlorid ausgehend, über das Kondensationsprodukt mit p-Nitrosodimethylanilin nicht zugänglich ist, wurde die Arbeit nach einer etwas anderen Richtung fortgesetzt. Ich wollte nun versuchen, ein für die Synthese wichtiges Keton, das 4-Acetylpyridin-Keton, leicht zugänglich zu machen. Dazu schien folgende Überlegung einen Weg zu geben: Dimroth und Heene[7]) fanden, daß bei der Behandlung von Pyridin in Essigsäureanhydrid mit Zinkstaub das Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) (X) in guter Ausbeute entsteht.



X.

Nach der Vorschrift von Dimroth und Heene werden 50 g Zinkstaub in kleinen Portionen in ein Gemisch von 50 cm³ Pyridin und 200 cm³ Essigsäureanhydrid unter Wasserkühlung und starkem Rühren langsam eingetragen. Die Lösung färbt sich gelb und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyls), die allmählich so stark wird, daß die Reaktionslösung zu einem Kristallbrei erstarrt. Man stellt dann in heißes Wasser, bis sich die Kristalle gelöst haben und saugt dann vom Zinkstaub und Zinkacetat ab. Beim Wiedererkalten der Lösung scheidet sich das Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) in langen, gelben Nadeln aus[8]).

Dohrn und Horsters[9]) stellten fest, daß sich bei obiger Reaktion neben Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) und anderen Produkten auch 4-Äthylpyridin bildet. Ihre Vorschrift ist ungefähr folgende:

---

7) Dimroth und Heene, B. 54, 2934 (1921).

8) Der Versuch verläuft auch ähnlich in einer Kohlensäureatmosphäre; vgl. gegen Ende des experimentellen Teils.

9) Frdl. D.R.P. Nr. 390333, insbesondere auch H. Horsters und H. Horsters: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 339: Neuere Synthesen biologisch wichtiger Pyridinkörper.

Man läßt 100 g getrocknetes Pyridin in 300 g Essigsäureanhydrid einlaufen und trägt allmählich ohne weitere Kühlung unter starkem Rühren 150 g Zinkstaub ein. Hierbei tritt Selbsterwärmung auf. Das Reaktionsgemisch wird 24 Std. sich selbst überlassen. Dann wird mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, einige Tage stehen gelassen, hierauf mit Kaliumkarbonat übersättigt und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand destilliert bei 165—167° als dickes, gelbes Öl und stellt reines 4-Äthylpyridin dar. Dohrn und Horsters führen an, daß die Dimroth'sche Reaktion zum 4-Äthylpyridin führt, wenn nach beendigter Reaktion das Produkt mit Wasser verdünnt und darauf mit Alkali behandelt wird. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß die letztgenannten Forscher bei erhöhter Temperatur und außerdem mit einem größeren Überschuß an Zinkstaub arbeiteten, während die Dimroth'sche Verbindung am besten bei Temperaturen um 10° (Wasserkühlung) entsteht. Dohrn und Horsters geben für den Reaktionsverlauf der 4-Äthylpyridinbildung folgende Erklärung:

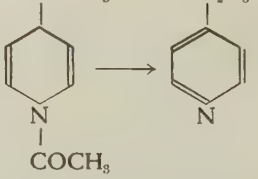
Das Essigsäureanhydrid reagiert zunächst mit dem Kernstickstoff des Pyridins. Bei der Reduktion mit Zinkstaub wandert dann eine Aceytlgruppe als solche oder teilweise oder ganz reduziert in die 4-Stellung. Diese kurze theoretische Erklärung, die nur auf einer Vermutung beruht, dürfte nur zum Teil richtig sein.

Für die Entstehung des 4-Äthylpyridins nach obiger Reaktion können zwei Hauptmöglichkeiten in Betracht gezogen werden:

1. Das 4-Äthylpyridin bildet sich aus dem fertigen Diacetyl-(tetrahydo-γ,γ'-dipyridyl).

2. Das 4-Äthylpyridin entsteht als Nebenprodukt der Reaktion unabhängig vom Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl).

Als ein solcher Weg ließe sich nach 2) der folgende denken: Das Pyridin wird unter Acetylierung zum N-γ-Diacetyl-(dihydropyridin) reduziert. Dann erfolgt Reduktion der γ-ständigen Acetylgruppe zur Äthylgruppe und zu gleicher Zeit bildet sich unter Abspaltung der stickstoff-ständigen Acetylgruppe und des γ-ständigen Wasserstoffatoms 4-Äthylpyridin. (Gleichung C).

C. $C_5H_5N + (CH_3CO)_2O + Zn \longrightarrow$ 

Am besten ließe sich zwischen beiden obigen Möglichkeiten und zwar zu Gunsten von 1) unterscheiden, wenn man das Diacetyl-

(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) in Essigsäureanhydrid durch Behandeln mit Zinkstaub in 4-Äthylpyridin umsetzen könnte. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Versuche ausgeführt:

1. Reines Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) wurde in 75%iger Essigsäure mit Zinkstaub einen Tag lang bei Zimmertemperatur gerührt. Dabei wurde das Ausgangsprodukt nicht verändert.

2. Behandlung des gelben γ,γ'-Dipyridyl-Derivates in Essigsäureanhydrid mit Zinkstaub unter Zusatz von Wasser[10]). Unter Kühlung trat keine Reaktion oder Veränderung des Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyls) ein. Das gleiche negative Resultat ergab sich bei Zimmertemperatur auch mit veränderten Zinkstaubmengen.

3. Bei einem Versuch bei 80° (Wasserbad) in reinem Essigsäureanhydrid und Zinkstaub setzte sich das Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) zu einem öligen Produkt um. Es konnte jedoch kein 4-Äthylpyridin nachgewiesen werden. Nur wurde bei einem weiteren Versuch die Temperatur auf 136° (Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids) gesteigert. Dabei bildete sich neben sehr wenig Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl), das aber auch im Ausgangsmaterial enthalten sein konnte, auch 4-Äthylpyridin in einer Ausbeute von 60%.

Nach dem letztgenannten Versuch ist also erwiesen, daß 4-Äthylpyridin aus Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) bei erhöhter Temperatur beim Behandeln mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid entstehen kann. Da die Versuche von Dohrn und Hosters bei erhöhter Temperatur vorgenommen wurden ist es möglich, daß das 4-Äthylpyridin auf dem Weg über das Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) entsteht.

Dohrn und Horsters beenden ihre Reaktion damit, daß sie nach der Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub mit der dreifachen Menge Wasser versetzen und die Mischung noch 3 Tage über dem restigen Zinkstaub stehen lassen. Es erhebt sich nun sofort die Frage, ob durch sie die Acetylgruppe zur Äthylgruppe reduziert wird, oder auch bei dieser Gelegenheit die Acetyl- oder Äthylgruppe ihren Platz wechselt. Um dieses festzustellen, führte ich einige Versuche nach Dohrn und Horsters durch, jedoch mit dem Unterschied, daß ich die Nachbehandlung durch Versetzen mit Wasser und darauffolgendes Stehenlassen über den Zinkstaub wegließ. Nach beendigter Reaktion filtrierte ich sofort vom Zinkstaub, Zinkacetat mit Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl), versetzte mit starker Natronlauge in großem Überschuß*) und ätherte das sich ausscheidende Öl aus. Auch hier

10) Diese Verhältnisse wurden im Anschluß an die Versuche von Dohrn und Horsters so gewählt.

*) Um ausfallendes Zinkhydroxyd zu lösen.

konnte ich, vorausgesetzt, daß die Reaktion bei erhöhter Temperatur vorgenommen wurde, Äthylpyridin in guter Ausbeute erhalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 80—100° ist die Ausbeute an 4-Äthylpyridin besonders gut; Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) waren am Ende des Versuchs kaum mehr vorhanden. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte dies die beste Methode zur Darstellung des 4-Äthylpyridins sein. Die Nachbehandlung mit Wasser und das tagelange Stehenlassen ist also unnötig. Wesentlich ist für die Bildung des 4-Äthylpyridins nur, daß bei erhöhter Temperatur zwischen 80 und 100° gearbeitet wird**). Wird die Reaktion mit Kühlung (nach Dimroth) durchgeführt, so tritt die Bildung des 4-Äthylpyridins sehr stark in den Hintergrund.

Da ich oben gezeigt habe, daß 4-Äthylpyridin aus Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) entstehen kann, da ferner Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) am Ende des letztgenannten Versuches nur noch in geringen Mengen vorhanden war und schließlich die Nachbehandlung mit Zinkstaub und Essigsäure unnötig ist, liegt der Schluß nahe, daß sich bei dieser Reaktion nach Dohrn und Horsters das 4-Äthylpyridin durch Umsetzung von primär entstandenem Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) bildet. Es ist nun eine sehr schwere Frage, auf welchem Weg das 4-Äthylpyridin aus dem Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) entstehen könnte. Es wären vielleicht von vornherein folgende Möglichkeiten gegeben:

1. Es bildet sich aus dem Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'dipyridyl) auf dem Umweg über das γ,γ-Dipyridyl das Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl), (XI)

XI

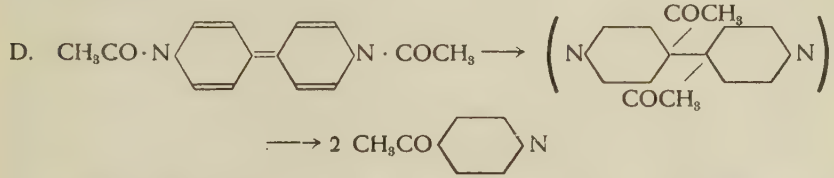
wie es Dimroth und Frister[11]) bereits beschrieben haben. Rein formal läßt sich denken, daß sich das Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) in zwei Radikale spaltet

und diese Radikale durch Wanderung der Acetylgruppe in die 4-Stellung dem aromatischen Zustand zustreben. Gleichzeitig oder danach müßte die Acetylgruppe zur Äthylgruppe reduziert werden.

**) Beim wesentlichen Überschreiten dieser Temperatur treten durch Verharzungen wieder Verluste ein.

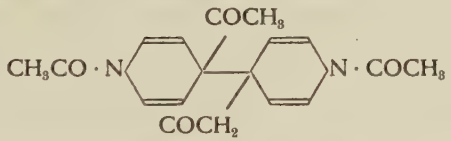
11) Dimroth und Frister, B. 55, 1223 (1922).

Solche Radikale, wie sie oben schematisch angenommen wurden, sind sehr unwahrscheinlich. Die Reaktion läßt sich aber mit bedeutend mehr Wahrscheinlichkeit so beschreiben, daß beim Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) die Acetylgruppe vom Stickstoffatom zur 4-Stellung wandert und zu gleicher Zeit Spaltung zum Acetylpyridin eintritt[12]). (Gleichung D)

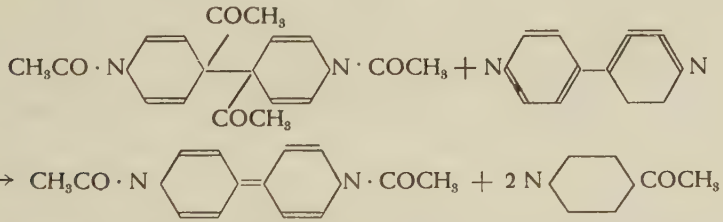


Diese Möglichkeit scheidet aus, weil sich bei einem besonders hierzu angestellten Versuch Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) durch Behandeln mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid nicht zu 4-Äthylpyridin reduzieren ließ.

Eine zweite Möglichkeit wäre, daß aus dem Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) unter dem Einfluß des Essigsäureanhydrids sich ein Tetracetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) bildet,



und daß dieses dann mit etwa vorhandenem γ,γ'-Dipyridyl[13]) nach dem folgenden Schema reagiert:



12) Daß bei γ,γ'Dipyridylderivaten solche Spaltprodukte auftreten können, geht aus einer von Dimroth aufgefundenen Reaktion hervor, nach der Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) durch γ,γ'-Dipyridyl in Pyridin gespalten wird. B. **55**, 1226 (1922).

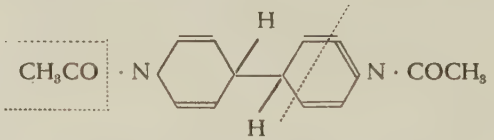
Emmert und Varenkamp fanden, daß Dialkyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) durch γ,γ'-Dipyridyl-jodmethylat zu Pyridin-jodalkylat gespalten wird. B. **55**, 2322 (1922).

13) Die Bildung von γ,γ'-Dipyridyl aus Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) durch Luftoxydation haben Dimroth und Frister festgestellt. B. **55**, 1225 (1922).

Dieses Schema schließt sich eng an eine von Dimroth und Frister[14]) aufgestellte Reaktionsgleichung. Das Acetylpyridin müßte dann zu Äthylpyridin weiter reduziert werden. Diese zweite Möglichkeit, gegen die sich zunächst nichts einwenden läßt, führt über das 4-Acetylpyridin, das dann zum 4-Äthylpyridin weiter reduziert werden kann. Es müßte also in der Lösung 4-Acetylpyridin enthalten sein und es wurde diese Arbeit sogar in der Hoffnung unternommen, auf diese Weise leicht das 4-Acetylpyridin gewinnen zu können.

Ich habe nun bei jedem Versuch, der durchgeführt wurde, an der geeigneten Stelle mit Dinitrophenylhydrazin auf ein Keton geprüft. Niemals gelang es aber das erwartete Hydrazon zu erhalten. Es ist dies eine gewisse Lücke in der Beweisführung. Um sie auszufüllen muß man die Annahme machen, daß die Acetylgruppe sofort nach der Entstehung sehr rasch reduziert wird.

Weiterhin könnte man noch in völliger Abweichung von dem oben gegebenem Schema die Annahme machen, daß die Äthylgruppe überhaupt nicht aus der Äthylgruppe entsteht, sondern durch eine an sich allerdings sehr unwahrscheinliche Sprengung des zweiten Pyridinrings des Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'dipyridyls) entsteht, wie dies in der folgenden Formel angedeutet ist.



Um diesen Einwand zu entkräften wurde der Versuch von Dohrn und Horsters statt mit Essigsäure-anhydrid mit Propionsäureanhydrid ausgeführt. Entsteht die Äthylgruppe durch Ringsprengung, ist sie also von der Acetylgruppe unabhängig, so müßte auch hier 4-Äthylpyridin entstehen. Wie aber zu erwarten war, entstand hier 4-Propyl-pyridin. Damit ist bewiesen, daß das Äthylpyridin aus dem Acetyl-Rest und das Propylpyridin aus dem Propyl-Rest entsteht, denn es wäre abwegig anzunehmen, daß der Ring bei beiden Versuchen an verschiedenen Stellen gesprengt würde.

Über die Reaktion mit Propionsäureanhydrid an sich ist zu sagen, daß hier die Verhältnisse so ziemlich dieselben sind wie bei dem Versuch mit Essigsäureanhydrid, nur ist das Anhydrid der Essigsäure bedeutend reaktionsfähiger als das der Propionsäure. Dafür ist das fertige Dipropionyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) recht unbeständig; selbst im trockenen Zustand ist es an der Luft nur einige

14) B. **55**, 1223 (1922).

Stunden haltbar und zersetzt sich zu γ,γ'-Dipyridyl. Es fällt auch nicht so leicht aus der Lösung in Propionsäureanhydrid kristallin aus, sondern muß durch längeres Behandeln der Lösung mit Wasser abgeschieden werden. Auch das 4-Propylpyridin entsteht in analoger Reaktion wie das 4-Äthylpyridin, wenn man bei erhöhter Temperatur arbeitet.

Erwähnt sei an dieser Stelle noch eine besonders vereinfachte Methode, um das Äthyl- und Propylpyridin zu isolieren. Nach beendeter Reaktion wird die ganze Masse (ohne den Zinkstaub vorher abzufiltrieren) mit überschüssigem Natriumhydroxyd versetzt und statt auszuäthern in die noch heiße alkalische Lösung Wasserdampf eingeleitet. Die 4-Alkylpyridine gehen dann über und da sie in Wasser schwerlöslich sind, können sie im Destillat (unter Umständen nach Zusatz von Alkali) leicht abgehoben werden.

Es wurde noch versucht die mit Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid durchgeführten Reaktionen auch auf aromatische Säureanhydride zu übertragen; allerdings mit negativem Erfolg.

Zunächst sei ein Versuch mit Benzoesäureanhydrid beschrieben. Dieses wurde in Pyridin gelöst und mit Zinkstaub in der üblichen Weise behandelt. Bei Zimmertemperatur entstand nur eine Additionsverbindung von Pyridin an Zinkbenzoat; bei höherer Temperatur (80—100°) bildete sich wenig eines roten Öls, das jedoch keine Pyridinbasen enthielt, denn mit Wasserdampf konnte nichts überdestilliert werden; da das Öl auch keine Reaktionen auf Ketone gab, interessierte es nicht weiter.

Phtalsäureanhydrid gab unter denselben Versuchsbedingungen bei Zimmertemperatur nach 8stündiger Reaktionsdauer fast nur Zinkphtalat und daneben sehr wenig Diphtalyl; bei Wasserbadtemperatur bildet sich schon nach kurzer Zeit reichlich Diphtalyl und Zinkphtalat. Pyridin wurde bei diesen Versuchen nicht verändert, denn aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt konnte das Pyridin unverändert mit Wasserdampf übergetrieben werden.

Experimenteller Teil.

2, 4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid.

30 Gramm 2,4-Dinitrochlorbenzol werden mit 30 ccm³ β-Picolin (ungefähr der doppelt berechneten Menge) auf dem Wasserbad nicht über 60° erwärmt. Das 2,4-Dinitrochlorbenzol löst sich rasch im warmen β-Picolin auf; die entstandene Lösung ist schwach rotbraun. Beim Erwärmen wird die Reaktionslösung bald violett und nach ungefähr 3 Stdn. rotbraun. Beim Auftreten der schmutzig rotbraunen Farbe wird das Erwärmen eingestellt, um die Ausbeute an 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid nicht zu verschlechtern.

Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung mit Wasser versetzt, um das gebildete Chlorid herauszulösen. Dabei fällt ein schwarzes Öl aus, das in Eiswasser oder bei längerem Stehen größten Teils kristallin erstarrt und der Hauptsache nach aus unverändertem 2,4-Dinitrochlorbenzol und daneben aus einem schwarzen Harz besteht.

Die wäßrige Lösung, welche das 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid enthält, ist rötlich gefärbt und trübe. Sie wird vom schwarzen Öl abgegossen und dieses einigemal mit warmem Wasser extrahiert. Die Gesamtlösung wird mit Tierkohle gereinigt und auf dem Dampfbad weitgehendst eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand teilweise zu einer gelbgrünlichen Masse (kristall.), die im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Um eine einigermaßen reine Substanz zu erhalten muß, man 2—3mal mit abs. Methylalkohol lösen, mit Tierkohle reinigen und dann im Vakuum eindampfen. Das 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid kristallisiert in langen, sehr leicht zerfließlichen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht dagegen in Äther, Benzol, Benzin und Aceton lösen; es bildet ein schwerlösliches Pikrat, Platinat und Perjodid; mit verdünnten Alkalien, verdünntem Ammoniak und wäßrigen Alkalikarbonaten wird die in Wasser schwerlösliche Pseudobase ausgefällt.

Eine Analyse war wegen der großen Zersetzlichkeit der Verbindung bis jetzt noch nicht möglich; doch wurde ihr Pikrat, Chloroplatinat und Perjodid analysiert.

Da die Ausbeute an 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid im günstigsten Fall 40% der theoretisch möglichen Menge (auf β-Picolin berechnet) betrug, so versuchte ich, die Bildungsbedingungen dieses Picoliniumchlorids zu verbessern. Beim Arbeiten mit den verschiedensten Lösungsmitteln war die Ausbeute durchwegs schlechter, in Benzol sogar praktisch gleich Null. Auch der Zusatz verschiedener Schwermetallchloride hatte keine Besserung der Aus-

beute herbeigeführt. Um womöglich die Bildung der lästigen Nebenprodukte zu unterdrücken ließ ich die Reaktion statt in der Wärme bei Zimmertemperatur vor sich gehen; doch ist dann die Bildungsgeschwindigkeit sehr klein und außerdem war keine Besserung der Ausbeute festzustellen.

2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumhydroxyd (Pseudobase):

Versetzt man die wäßrige oder alkoholische Lösung des 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorids mit verdünnter Natronlauge, so bildet sich ein dicker, tief dunkler Niederschlag, der sich im Überschuß der Natronlauge mit violetter Farbe löst. Bei Zugabe der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure (bis zur schwach alkalischen Reaktion) entsteht erst ein schmutzig brauner Niederschlag, der rasch rot wird und die Pseudobase des 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorids ist.

Mit verdünntem Ammoniak fällt aus der β-Picoliniumchlorid-Lösung ein brauner Niederschlag, der sich im überschüssigen Ammoniak violett löst. Die rote Pseudobase bildet sich ebenfalls erst bei Zugabe von verdünnter Salzsäure.

Auch mit wäßriger Natriumkarbonat-Lösung wird erst ein graubrauner Niederschlag erhalten, der rasch rotbraun wird; doch entsteht die rote Base auch hier erst bei Säurezugabe[15]).

Durch Schütteln oder Reiben kann die Bildung der Pseudobase beschleunigt werden; sie fällt stets flockig aus, erst nach einigen Stdn. zeigen sich Ansätze beginnender Kristallisation.

Die Pseudobase bildet schöne dunkelrote Kristalle (Nadeln, Prismen), die bei 164—165° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in heißem Aceton, sehr wenig in heißem Alkohol und Eisessig, ist in Benzol Essigester und Wasser fast unlöslich und löst sich nicht in Äther und Petroläther. Zur Reigung der rohen Base wurde dreimal aus Aceton umkristallisiert.

35,74 mg Subst.: 4,75 cm³ N_2 (19° u. 747 mm) $C_{12}H_{41}N_3O_5$ (277,1)
Ber.: 15,16% N_2
Gef.: 15,26% N_2

23,20 mg Subst.:	43,77 mg CO_2	7,23 mg H_2O
Ber.:	51,98% C	3,97% H_2
Gef.:	51,5%	3,48%

2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumpikrat:

Äquivalente Mengen 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid und Pikrinsäure werden in wenig Alkohol gelöst und dann zusammen-

15) Ähnliche Verhältnisse hat Zinke bei der Pseudobase des Dinitrophenyl-pyridins beschrieben. A. 330, 362.

gegeben. Das Pikrat fällt sofort in schönen langen, gelben Nadeln aus. Nach 1stünd. Stehen wird es abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen. Das gelbe Pikrat wird aus heißem Alkohol umkristallisiert und bei 80° getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 162°.

16,83 mg Subst.: 2,59 cm^3 N_2 (21° u. 747 mm)
$C_{18}H_{21}N_6O_{11}$ (488,1)
Ber.: 17,21% N_2
Gef. 17,56%

2,4-Dinitrophenyl-β-picolinium-chloro-platinat:

Die konzentrierte wäßrige oder alkoholische Lösung des 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorids wird mit einem Überschuß schwach salzsaurer Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Chloroplatinat fällt langsam als oranger, fein kristalliner (fast flockig scheinender) Niederschlag. Zur Kristallisation wird einige Stdn. stehen gelassen, dann abgesaugt und bei 100° getrocknet. Das Chloroplatinat kristallisiert in Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen, ist in allen Lösungsmitteln schwerlöslich, meist unlöslich und kann aus heißem Wasser bei sehr vorsichtigem Arbeiten umkristallisiert werden; bei längerem Kochen in heißem Wasser tritt Zersetzung ein.

89,10 mg Subst.: 18,77 mg Pt
$(C_{12}H_{10}N_3O_4)_2PtCl_6$ (928,2)
Ber.: 21,03% Pt
Gef.: 21,06% Pt
108,48 mg Subst. 8,90 cm^3 N_2 (21° u. 743 mm)
Ber.: 9,05% N_2
Gef.: 9,31% N_2

2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumperjodid:

Das Perjodid fällt aus der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Chlorids beim Versetzen mit einem großen Überschuß einer Jod-Jodkaliumlösung. Es bildet sich erst ein brauner, sehr feiner Niederschlag, aus dem aber nach längerem Stehen (1 Tag) schöne, große Kristalle von schwarzbrauner Farbe herauswachsen. Bei der Fällung aus konzentrierter Lösung kann sich erst ein Öl bilden, das aber bald kristallin erstarrt.

2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumperjodid kristallisiert in braunschwarzen Prismen, die bei 100° sintern und unscharf zwischen 215—220° schmelzen. Zur Aanalyse wurde aus Aceton umkristallisiert und das Perjod mit n/10 Thiosulfatlösung in Aceton titriert.

69,6 mg Subst.: 2,18 cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$
($C_{12}H_{10}N_3O_4J$: J_2 (640,8)
Ber.: 39,61% J_2
Gef.: 39,71% J_2

Phenyl-β-picoliniumchlorid.

20 g 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid werden mit 16 g Anilin (3fache berechnete Menge) in 100 cm³ abs. Alkohol auf einem Dampfbad, oder auch über freier Flamme am Rückflußkühler so lange in schwachem Sieden gehalten, bis die Reaktion auf unverändertes 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid (Violettfärbung mit Alkalien) nicht mehr positiv ausfällt, was nach ungefähr 6—8 Stdn. der Fall ist.

Nun wird die Hälfte des Alkohols weggedampft und die abgekühlte Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis kein Dinitranilin mehr ausfällt. Zur besseren Abscheidung des Dinitranilins läßt man über Nacht stehen. Aus der vom Dinitranilin filtrierten Lösung wird das Phenyl-β-picoliniumchlorid als Quecksilberchlorid-Doppelsalz gefällt:

Die wäßrige Lösung des Phenyl-β-picoliniumchlorids wird mit einem großen Überschuß einer gesättigten Quecksilberchloridlösung versetzt, wobei das Quecksilberchlorid-Doppelsalz teils flockig, teils kristallin gelblich gefärbt ausfällt. Zur Fällung darf nicht mit Salzsäure angesäuert werden, denn das Doppelsalz ist in verdünnter Salzsäure löslich. Nach 1—2 Tagen hat sich das Quecksilberdoppelsalz größtenteils ausgeschieden. Aus dem Filtrat können bei nochmaliger Quecksilberchlorid-Zugabe weitere kleine Mengen erhalten werden.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz wird in heißer wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Quecksilbersulfid filtrierte Lösung des Phenyl-β-picoliniumchlorids wird mit Tierkohle behandelt und auf dem Dampfbad bis zum Erscheinen der ersten Kristalle eingeengt. Der Kristallbrei wird mit etwas Alkohol aufgenommen, nochmals mit Tierkohle behandelt, im Vakuum fast bis zur Trockene eingedampft, die schmutzig-graugrüne Kristallmasse in wenig abs. Alkohol gelöst und das Phenyl-β-picoliniumchlorid mit der 10fachen Menge abs. Äther in Form schneeweißer Blättchen ausgefällt.

Aus der wäßrigen Lösung kann das Chlorid nicht rein erhalten werden, denn beim Stehen an der Luft färbt sich diese schon nach kurzer Zeit schwach rot-violett bis braunrot. Auch ist das Phenyl-β-picoliniumchlorid nur schwer trocken zu erhalten; erst nach dreimaligem Umfällen aus abs. Alkohl mit abs. Äther erhielt ich über Calciumchlorid im Vakuum trockenbare Kristalle.

Der Schmelzpunkt der zweimal gefällten Substanz lag bei 191°, der des dreimal umgefällten bei 192,5°. Bei der Schmelzpunktsbestimmung bildete sich in den oberen Teilen des Röhrchens ein weißer Belag, den ich für sublimiertes Phenyl-β-picoliniumchlorid hielt. Ein kleiner Versuch zeigte, daß sich das Chlorid bei Temperaturen wenig über dem Schmelzpunkt sublimieren läßt.

Die Analysenergebnisse des gefällten Phenyl-β-picoliniumchlorids waren schlecht und wechselnd. Analysiert wurde das Chloroplatinat.

Das Quecksilber-Doppelsalz zeigt auch hier eine uneinheitliche Zusammensetzung; es schmilzt bei 145°.

Phenyl-β-picolinium-chloro-platinat: fällt aus der konzentrierten, alkoholischen Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure in orangen Nadeln, die zu schönen Sternchen zusammenpacken. Das Platinat kan aus heißem Wasser mit einiger Vorsicht umkristallisiert werden.

17,95 mg Subst.: 4,7 mg Pt
$(C_{12}H_{13}N)_2PtCl_6$ (750,2)
Ber.: 26,16% Pt
Gef.: 26,24% Pt
16,80 mg Subst.: 0,53 cm³ N_2 (22° u. 746 mm)
Ber.: 3,74% N_2
Gef.: 3,59% N_2

Methyl-glutacon-aldehyd-dianilid:

Das Dianilid entsteht bei der Darstellung des Phenyl-β-picoliniumchlorids als Zwischenprodukt. Will man das Dianilid selbst isolieren, so löst man 5 g 2,4-Dinitrophenyl-β-picoliniumchlorid in möglichst wenig Alkohol (30 cm³) und erhitzt die Lösung mit der doppelten berechneten Menge Anilin am Rückflußkühler auf einem Wasserbad ½ Std. Aus der tiefroten Lösung scheiden sich bald reichlich kleine rote Kristalle ab. Nach dem Erkalten der Lösung schüttelt man mit ungefähr 400 cm³ Aceton und fällt das Dianilid mit 100 cm³ Salzsäure als Chlorhydrat. Die roten Kristallnadeln des Dianilidchlorhydrates können durch Lösen in 50%igem Alkohol und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden. Aus Methylalkohol kann das Dianilid umkristallisiert werden. Aus der Mutterlauge kann hier durch Eindampfen wegen der Bildung von Phenyl-β-picoliniumchlorid kein Dianilid mehr erhalten werden. Das Chlorhydrat löst sich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Pyridin; schwerlöslich ist es in Wasser, Benzol und Essigester, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; sein Schmelzpunkt liegt bei 151°.

Die freie Base wird in Form gelber Blättchen (auch roter Nadeln) erhalten, wenn man eine Aufschlämmung des Chlorhydrates vorsichtig mit Natronlauge bis zur vollständigen Lösung versetzt und zur Kristallisation mit einem Glasstab reibt.

Das Chloro-platinat fällt in Form roter Nadeln beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung des Dianilids mit Platinchlorwasserstoffsäure.

Auch das Perjodid fällt aus alkoholischer Lösung mit Jod-Jodkalium in braunen Flocken.

N-Pyridyl-pyridiniumchlorid.

30 g 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid werden mit 30 g α-Aminopyridin in 200 cm^3 abs. Alkohol so lange am Rückflußkühler auf einem Wasserbad erwärmt, bis die Prüfung auf unverändertes Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (Rotfärbung mit Alkalien) negativ ausfällt, was nach etwa 2—3 Std. erreicht ist.

Dann wird die Hälfte des Alkohols abgedampft, zur Abscheidung des Dinitranilins mit Wasser versetzt und die nach dem Filtrieren vom Dinitranilin erhaltene Lösung mit Tierkohle behandelt. Das Pyridyl-pyridiniumchlorid wird aus der wäßrigen Lösung mit Quecksilberchlorid als Doppelsalz gefällt.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz wurde nach 1tägigem Stehen abgesaugt, in heißer wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Quecksilbersulfid filtrierte Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Als Rückstand wurde ein dickes Öl erhalten, das im Vakuum über Calciumchlorid erst nach einigen Monaten kristallin erstarrte. Um ein einigermaßen reines Produkt zu erhalten löste ich 3mal in wenig abs. Alkohol, behandelte die Lösung mit Tierkohle und erhielt im Vakuum über Phosphorpentoxyd eine schmutzig-graugrüne Kristallmasse.

Die Ausbeute an rohem Pyridyl-pyridiniumchlorid beträgt gegen 70% der theoretisch möglichen Menge. Pyridyl-pyridiniumchlorid kristallisiert in langen Nadeln und ist äußerst hygroskopisch; es löst sich leicht in Alkohol und Wasser und ist in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Pyridyl-pyridiniumchlorids:

Die Quecksilberchlorid-Verbindung fällt aus der wäßrigen Lösung des Pyridyl-pyridiniumchlorids als weißer, kristalliner Niederschlag, der aus Wasser 2—3mal umkristallisiert wird: Lange weiße Nadeln, die sich in heißem Wasser gut lösen, in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich oder unlöslich sind und bei 143° schmelzen.

Wie die Analysen zeigen, besitzt die Substanz keine einheitliche

Zusammensetzung[16]). Für die angenommene Zusammensetzung: $C_{10}H_9N_2Cl \cdot 2HgCl_2$ ergab die Analyse stets zu hohe Quecksilber-Werte. Das Quecksilber wurde als Sulfid bestimmt. Da die zu hohen Werte durch eingeschlossene organische Substanz verursacht sein konnten, löste ich das Quecksilbersulfid in Königswasser im Schliffkolben unter Rückflußkühlung und fällte das Quecksilber nochmals als Sulfid. Überschüssiges Chlor wurde mit Ameisensäure entfernt. Doch wurden auch hierbei keine besseren Quecksilberwerte erhalten.

309,60 mg Subst.: 178,40 mg Hg
140,80 mg Subst.: 82,20 mg Hg

$C_{10}H_9N_2Cl:2HgCl_2$ (736,6)
Ber.: 54,60% Hg
Gef.: 57,7% u. 57,5%

Bei einer 3. Bestimmung zerstörte ich die Substanz erst mit Königswasser und Kaliumchlorat und fällte dann das Quecksilber als Sulfid:

315,2 mg Subst.: 179,8 mg Hg
Gef.: 57,1%
300,2 mg Subst.: 293,6 mg AgCl
Ber.: 24,10% Cl_2
Gef.: 24,20%
72,98 mg Subst.: 2,22 cm^3 N_2 (20° u. 743 mm)
Ber.: 3,81% N_2
Gef.: 3,47% N_2

Da die Analysenwerte nicht befriedigend waren, wurde noch das Chloro-platinat, das Pikrat und das Perjodid analysiert.

Pyridyl-pyridinium-chloro-platinat:

Das Chloro-platinat bildet sich leicht beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Pyridyl-pyridiniumchlorid mit Platinchlorwasserstoffsäure als kristalliner, oranger Niederschlag; es wird nach kurzem Stehen abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Aus heißem Wasser läßt es sich leicht umkristallisieren.

Das Pyridyl-pyridinium-chloro-platinat kristallisiert in hexagonalen Säulen, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen und sich nur in heißem Wasser gut lösen. Hier gab die Analyse bessere Werte.

36,20 mg Subst.: 9,80 mg Pt
Ber.: 26,9% Pt
Gef.: 27,08%

16) Zinke, A. A. 333, 330 (1904) fand ähnliches.

37,88 mg Subst.: 2,71 cm³ N_2 (20° u. 743 mm)
Ber.: 7,76% N_2
Gef.: 8,14%
$(C_{10}H_9N_2)_2PtCl_6$ (722,2)

Pyridyl-pyridiniumperjodid:

Die wäßrige oder alkoholische konzentrierte Lösung des Pyridyl-pyridiniumchlorids wird mit einem großen Überschuß einer Jod-Jodkaliumlösung versetzt. Es fällt sofort ein starker, äußerst feiner Niederschlag, der sich nach einigen Stunden in großen Kristallen abgesetzt hat. Aus Alkohol erhält man besonders schöne Kristalle. Das braune Perjodid wird abgesaugt, mit Wasser kurz gewaschen und im Trockenschrank bei 80° oder auch nur im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

Die glänzenden Kristalle des Perjodids (Nadeln aus Wasser) sintern stark bei 100°, schmelzen aber erst bei 233—235°. Beim Umkristallisieren aus Essigester erhielt ich lange matte Prismen. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Essigester, heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid, löst sich noch in heißem Alkohol und Chloroform und ist in Wasser, Äther und Benzol unlöslich.

Die Titration des freien Jods wurde in Eisessig, der über Chromtrioxyd destilliert war, vorgenommen. Das Perjodid wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst (20—30 cm³) und das freie Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung titriert.

99,40 mg Subst.: 3,70 cm³ $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$
$C_{10}H_9N_2J:J_2$ (537,8)
Ber.: 47,19% J_2
Gef.: 47,25%

Pyridyl-pyridiniumpikrat:

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung des Pyridyl-pyridiniumchlorids beim Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in langen gelben Nadeln, die bei 215° schmelzen.

Die Analyse ergab zu niedrige N_2-Werte; bei Annahme von zwei Kristallwasser würde der Analysenwert stimmen.

44,70 mg Subst.: 6,55 cm³ N_2 (24° u. 758 mm)
Ber. (ohne zwei Kristallwasser): 18,18% N_2
Ber. (mit zwei Kristallwasser): 16,65% N_2
Gef.: 16,80% N_2

Meiner Berechnung legte ich folgende Zusammensetzung zu Grunde:

$C_{16}H_{11}O_7N_5$ (385,1)
$C_{16}H_{11}O_7N_5 : 2\,H_2O$ (421,1)

Doch wäre es möglich, daß der Pyridyl-Rest auch noch Pikrinsäure addiert.

Pikryl-α-picoliniumchlorid und Pikryl-α-picoliniumpikrat.

2,66 g Pikrylchlorid[17]) werden in 50 cm^3 warmen Alkohol gelöst und mit 1 g α-Picolin (äquimolekulare Mengen) versetzt. Es fällt sofort ein kristalliner Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen wieder löst. Die entstehende rötliche Lösung[18]) wird 10 Minuten lang im Sieden gehalten. Beim Wiederabkühlen fällt ein grünlich gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, bei 80° getrocknet und dann aus heißem Alkohol umkristallisiert wird. Es fallen gelbe Nadeln von Pikryl-α-picoliniumpikrat aus, die bei 163° schmelzen.

52,52 mg Subst.: 8,3 cm^3 N_2 (20° u. 743 mm)
Ber.: 18,38% N_2
Gef.: 18,07%

Die rote Lösung (Filtrat) enthält das Pikryl-α-picoliniumchlorid. In kristallisierter Form konnte diese Verbindung nicht erhalten werden, denn beim Einengen der alkoholischen Lösung bildet sich stetig Pikryl-α-picoliniumpikrat und beim starken Einengen tritt völlige Zersetzung ein.

Als Beweise für das Vorliegen des Pikryl-α-picoliniumchlorids sind folgende Reaktionen anzuführen:

1. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Alkalien tritt eine starke, dunkelrote Färbung auf.
2. Mit Silbernitrat wird eine Fällung von Silberchlorid erhalten.
3. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung bildet sich Pikryl-α-picoliniumpikrat.

Das Pikryl-α-picoliniumchlorid ist nur in alkoholischer Lösung beständig; mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren tritt unter Bildung einer starken gelben Trübung sofortige Zersetzung ein.

Pikryl-α-picoliniumpikrat: (siehe auch oben)

Die alkoholische Lösung des Pikryl-α-picoliniumchlorids wird mit alkoholischer Pikrinsäure im Überschuß versetzt; sofort entsteht ein dicker gelber Niederschlag von Pikryl-α-picoliniumpikrat. Die gelben Kristalle werden nach einer Stde. abgesaugt und wie oben behandelt. Der Schmelzpunkt beträgt 163°. Gemischt mit der oben erwähnten Substanzprobe ist der Schmelzpunkt ebenfalls 163°.

17) F. Ullmann, C. **1908** II 154, 210; **D.R.P. Nr. 199318.**
18) Die Farbe ist von der zugesetzten Menge α-Picolin abhängig.

41,10 mg Subst.: 6,5 cm³ N_2 (19° u. 743 mm)
$C_{18}H_{11}O_{13}N_7$ (533,1)
Ber.: 18,38% N_2
Gef.: 18,07%

Kondensationsversuch von Pikryl-α-picoliniumchlorid und Pikryl-α-picoliniumpikrat mit Nitrosodimethylanilin:

5 g Pikrylchlorid, 2 g α-Picolin, 2,2 g p-Nitrosodimethylanilin werden zusammen in 100 cm³ Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasser 1 Stde. erhitzt. Dabei entsteht eine rote Lösung, aus der beim Abkühlen ein brauner, manchmal auch schwarzer, amorpher Niederschlag fällt. Aus der Lösung kann mit Phenylhydrazin, in salzsaurer Lösung, kein Phenylhydrazon erhalten werden. Es hat also keine Kondensation stattgefunden.

Kondensationsversuch von α-Picolinpikrat mit Nitrosodimethylanilin:

10 g α-Picolinpikrat und 3,4 g Nitrosodimethylanilin werden in 300 cm³ Alkohol 2 Tage am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die anfangs grüne Lösung wurde rot und beim Erkalten fällt ein schwarzer harziger Niederschlag aus. Die rote Lösung wurde weitgehendst eingedampft, unverbrauchtes Nitrosodimethylanilin mit Benzol oder Wasserdampf entfernt. Der in wenig Alkohol gelöste rote Rückstand wurde durch verdünnte Salzsäure nicht zersetzt; ich konnte auch kein Hydrazon erhalten. Es hatte also die gewünschte Kondensation nicht stattgefunden.

Arbeiten über das Äthylpyridin.

Darstellung des 4-Äthylpyridins nach D.R.P. Nr. 390 333.

Da die Angaben der Patentschrift nicht sehr ausführlich sind, mußten die genauen Bedingungen der Reaktion erst festgestellt werden.

Zu einer Mischung von 100 g über Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin und 300 g Essigsäureanhydrid werden unter starkem Rühren 150 g Zinkstaub in kleinen Portionen innerhalb 6—8 Stdn. gegeben. Die Reaktionslösung erwärmt sich langsam; die Temperatur hängt von den eingetragenen Mengen Zinkstaub ab. Durch diese Selbsterwärmung bleibt das gebildete Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) zunächst im Essigsäureanhydrid gelöst. Gegen Ende der Reaktion fällt jedoch die Diacetyltetrahydroverbindung

aus und zwar in solchen Mengen, daß das Rühren fast unmöglich wird. Durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in heißes Wasser kann der größte Teil des Niederschlages wieder in Lösung gebracht werden.

Eine halbe Stde. nach Zugabe der letzten Portion Zinkstaub wird das Rühren eingestellt, das Reaktionsprodukt erkalten gelassen, wobei ein Kristallkuchen entsteht, den man noch einen Tag stehen läßt. Dann wird die Kristallmasse, die im wesentlichen aus Zinkacetat, Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) und Zink besteht, in der dreifachen Menge Wasser aufgeschlämmt; diese Mischung bleibt nun drei Tage stehen; täglich wird 3—4mal kräftig durchgerührt.

Nach drei Tagen hat sich eine klare, gelblich-grüne Lösung gebildet und der Zinkschlamm abgesetzt. Die Lösung wird vom Zinkschlamm abgegossen und mit starker Natronlauge alkalisch gemacht[19]) und zwar so stark, daß sich das erst ausscheidende Zinkhydroxyd wieder löst. Dabei scheidet sich ein rotes, stark riechendes Öl ab, das ausgeäthert, der Äther verdampft und der hellrote, ziemlich dünnflüssige Rückstand bei Atmosphärendruck destilliert wird.

Bei der Destillation wurden drei Fraktionen unterschieden:

1. Bis 120°: Äther, Wasser und Pyridin;
2. 120—150°: Eine sehr kleine Fraktion, die nach dem Siedepunkt 4-Äthylpyridin enthalten kann;
3. 150—170°: Hauptfraktion, 4-Äthylpyridin, das nochmals fraktioniert wurde;
4. 170—240°: Ein gelbrotes Öl.

Die Ausbeute an 4-Äthylpyridin betrug ungefähr 10%, auf Pyridin berechnet.

Prüfung auf 4-Äthylpyridin bei der Darstellung von γ,γ'-Dipyridyl nach Dimroth:

100 g Pyridin und 400 g Essigsäureanhydrid werden unter Eiswasserkühlung und starkem Rühren mit 100 g Zinkstaub zur Reaktion gebracht. Der Zinkstaub wird nur in kleinen Teilen innerhalb 8 Stdn. zugegeben. Gegen Ende der Reaktion hat sich ein starker Niederschlag von Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) gebildet, der das Rühren unmöglich macht. Zur teilweisen Auflösung des γ,γ'-Dipyridyl-Derivates kann nach Dimroth das Reaktionsgefäß in heißes Wasser gestellt werden, oder es wird zum Reaktionsprodukt etwas heißes Essigsäureanhydrid gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird das erhaltene gelbgrüne Produkt auf

19) Mit Kaliumkarbonat bildet sich ein starker Niederschlag von Zinkhydroxyd, aus dem das abgeschiedene Äthylpyridin schwerer auszuäthern ist.

höchstens 90° erwärmt, wobei sich das Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) im Essigsäureanhydrid löst. Es wird nun rasch vom nicht verbrauchten Zinkstaub und Zinkacetat abgesaugt. Beim Erkalten fällt aus dem Filtrat ein dicker gelber Niederschlag von Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl). Im Filtrat des γ,γ'-Dipyridyl-Derivates muß nun 4-Äthylpyridin vorhanden sein, wenn es sich während der Reaktion gebildet hat. Es wurde daher das Filtrat mit starker Kalilauge alkalisch gemacht, wobei sich ein Öl mit pyridinähnlichem Geruch abschied. Dieses wurde ausgeäthert, der Äther abgedampft und der Rückstand bei verändertem Druck destilliert. Es wurden wieder drei Fraktionen unterschieden:

1. 40—70°: Farblose Flüssigkeit, die an der Luft leicht gelb wurde und fast nur Pyridin enthielt;
2. 70—120°: Schwach gelbe Flüssigkeit, die an der Luft sich schmutzig-grün färbte;
3. 120—180°: Gelbrotes Öl, das beim Abkühlen zu einer gelben Kristallmasse erstarrte; die gelben Kristalle geben in Eisessig mit Zinkstaub eine tiefe Blaufärbung, sind also γ,γ'-Dipyridyl.

Die 2. Fraktion muß das 4-Äthylpyridin enthalten; da sie sehr klein und außerdem noch sehr uneinheitlich war, ist die Ausbeute an 4-Äthylpyridin bei dieser Reaktion praktisch gleich Null.

Darstellung von 4-Äthylpyridin bei erhöhter Temperatur: 80 – 100°:

Die Ausbeute an 4-Äthylpyridin kann wesentlich verbessert werden, wenn bei erhöhter Temperatur gearbeitet wird. Die Temperatur wird durch das Zinkstaubzugeben geregelt. Die Temperaturen zwischen **80** und **100°** scheinen für die Bildung des 4-Äthylpyridins am günstigsten zu sein. Auch genügt die Hälfte der bisher angewandten Menge Zinkstaub.

Zu 50 g Pyridin und 150 g Essigsäureanhydrid werden 50 g Zinkstaub innerhalb ½ Std.—1 Std. zugegeben. (Die erste Hälfte auf einmal, dann der Rest je nach der Temperatur.) Anfangs wird gerührt; nach kurzer Zeit ist das Reaktionsgemisch so heiß geworden, daß das Rühren eingestellt werden kann, denn die Reaktion verläuft nun von selbst. Beim Erkalten erstarrt das orange Reaktionsprodukt teilweise kristallinisch (Zinkacetat). Sollte sich noch etwas gelbes Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) ausscheiden, so kann die Reaktion auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zu Ende geführt werden.

Die teils ölige, teils kristalline Masse wird nun mit starker Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich in reichhaltiger Menge ein gelbrotes Öl abscheidet. Durch die alkalische Masse wird nun Wasserdampf geleitet. Dabei geht das 4-Äthylpyridin sofort schon mit

wenig Wasser über. Das Äthylpyridin wurde nach Zusatz von Alkali abgehoben, mit Kaliumhydroxyd getrocknet und dann destilliert. Die Ausbeute betrug 40% der theoretisch möglichen Menge.

Zur Identifizierung wurde das Chloro-platinat der Verbindung hergestellt.

85,30 mg Subst.: 26,58 mg Pt
$(C_7H_{10}N_2) : H_2PtCl_6$ (624,2)
Ber.: 31,28% Pt
Gef.: 31,16%

Wird bei dieser Reaktion der Zinkstaub zu rasch zugegeben, so kommt das Essigsäureanhydrid zum heftigen Sieden. Dabei entstehen größere Mengen anderer Pyridinbasen, die zwischen 200 und 240° sieden; die Menge an Äthylpyridin nimmt entsprechend ab.

Darstellung von 4-Äthylpyridin bei 136° (Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids):

Bei demselben Ansatz wie oben wurde die ganze Menge Zinkstaub auf einmal zum Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisch gegeben. Schon nach kurzer Zeit begann das Reaktionsgemisch heftig zu sieden und wurde beim Nachlassen der Reaktion noch 1 Std. im Sieden gehalten. Das erkaltete Reaktionsprodukt, das kein Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) enthielt, wurde wie oben aufgearbeitet; doch erhielt ich hier nur wenig 4-Äthylpyridin, dagegen reichliche Mengen eines Pyridinbasen-Gemisches, das zwischen 200 und 240° destillierte. (Ausbeute: 40% d. Th.)

Der Beweis dafür, daß die bei den letzten Versuchen gebildete Pyridinbase auch tatsächlich 4-Äthylpyridin ist, wurde durch ihre Oxydation zur Isonicotinsäure erbracht.

Oxydation von 4-Äthylpyridin zur Isonicotinsäure.

Nach Ladenburg[20]) werden 5,2 g 4-Äthylpyridin in 800 cm³ einer 4%igen Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 1—2 Std. war die Farbe des Permanganats vollkommen verschwunden und ein starker Niederschlag von Braunstein hatte sich gebildet. Nun wurde vom Braunstein filtriert, der Braunstein mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad bis auf 30—50 cm³ eingedampft, nachdem vorher mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert worden war. Das gebildete Kaliumsulfat kann durch Zugabe von etwas Alkohol größtenteils ausgefällt werden; doch wurde wegen der zu geringen Löslichkeit der Isonicotinsäure in Wasser davon abgesehen.

20) Ladenburg, A. **247**, 17 (1888), vgl. H. u. H. Horsters s. o.

Die 4-Pyridinkarbonsäure wurde nun als Kupfersalz mit Kupferacetat gefällt. Das Kupfersalz der Isonicotinsäure ist, je nach dem es aus einer neutralen oder schwach sauren Lösung gefällt wird, himmelblau oder hellgrün[21]). Nach kurzem Stehen wurde abgesaugt. mit Wasser gut gewaschen und bei 80° getrocknet.

Durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff wurde die freie Isonicotinsäure erhalten. In die Suspension des isonicotinsauren Kupfersalzes in heißem Wasser wurde einige Stdn. Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom Kupfersulfid filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand, die Isonicotinsäure, kann aus Wasser umkristallisiert werden; der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohr liegt bei ungefähr 315°.

Es konnte noch festgestellt werden, daß das isonicotinsaure Kupfer nicht etwa picolinsaures Kupfer enthält. Nach Blau[22]) entsteht bei der Destillation des Kupfersalzes der Picolinsäure α,α'-Dipyridyl, das mit Ferrochlorid noch in großer Verdünnung eine rote Färbung gibt. Isonicotinsaures Kupfer dagegen gibt beim trokkenen Erhitzen kein γ,γ'-Dipyridyl, sondern bildet Pyridin und Kohlendioxyd. Da beim Erhitzen des blauen, isonicotinsauren Kupfers die Reaktion auf α,α'-Dipyridyl negativ ausfiel, wohl aber Pyridingeruch auftrat, liegt das reine Kupfersalz der Isonicotinsäure vor.

Kondensationsversuche von 4-Äthylpyridin mit Nitrosodimethylanilin.

Es wurde versucht 4-Äthylpyridin mit Nitrosodimethylanilin zur Kondensation zu bringen; da dies nicht gelang, wurde der Versuch mit 4-Äthylpyridinjodmethylat durchgeführt.

4-Äthylpyridinjodmethylat:

6 g 4-Äthylpyridin wurden mit 12,6 g Jodmethyl in 25 cm^3 reinstem Methylalkohol 3 Std. zum Sieden erhitzt(auf einem Wasserbad am Rückflußkühler). Dann wurde der größte Teil des Methylalkohols abgedampft. Im Vakuum erstarrt der ölige Rückstand zu einer orangen Kristallmasse, die an der Luft bald zerfließt: 4-Äthylpyridinjodmethylat.

Kondensationsversuch von 4-Äthylpyridinjodmethylat mit Nitrosodimethylanilin:

1 g 4-Äthylpyridinjodmethylat wurde zusammen mit 0,6 g Nitrosodimethylanilin in wenig heißem Alkohol gelöst mit einigen Trop-

21) Ähnliche Beobachtung machte bereits Zd. H. Skraup, M. **17**, 369 (1896).
22) M. **10**, 372.

fen Natriumkarbonatlösung versetzt und dann auf dem Wasserbad erhitzt. Da bei Natriumkarbonat-Zusatz die Reaktion nur langsam verläuft, wurden noch 2 Tropfen Piperidin zugegeben, worauf sofort Rotfärbung eintrat. Nach ½ Stde. wurde das Erwärmen eingestellt. Es gelang nicht, das Kondensationsprodukt zum Kristallisieren zu bringen; stets entstand ein roter Lack. Auch im Vakuum konnten trotz öfteren Umlösens keine Kristalle erhalten werden.

Spaltung des Kondensationsproduktes mit Salzsäure:

Mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich die rote Verbindung sofort. Da hierbei ein Keton entstehen muß, wurde versucht, dieses mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Hydrazon nachzuweisen:

Die rote alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes wurde mit einer Chlorwasserstoff haltigen, methylalkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und dann mit viel Natriumacetat abgestumpft. Dabei fiel ein brauner, scheinbar flockiger, jedoch aus kleinen Kristallnadeln bestehender Niederschlag.

Ich vermute in den braunen Kristallnadeln das Hydrazon des 4-Acetylpyridins; eine Analyse war nicht möglich, da nur sehr wenig von der Verbindung erhalten wurde und der Versuch nicht mehr mit demselben Ergebnis wiederholt werden konnte.

Versuche zur Darstellung des 4-Acetylpyridins.

Es wurde von folgender Überlegung ausgegangen: Wenn auf Pyridin ein großer Überschuß von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig Zinkstaub einwirkt, so könnte direkt als Vorprodukt zum 4-Äthylpyridin das 4-Acetylpyridin entstehen.

In eine 2-Liter-Flasche wurden 500 cm^3 Essigsäureanhydrid gegeben; unter starkem Rühren wird bei Zimmertemperatur Pyridin tropfenweise zugegeben und zugleich werden 100° g Zinkstaub innerhalb 4 Std. in kleinen Portionen eingetragen. Dazwischen wurden in kleinen Zeitabständen Flüssigkeitsproben herauspipettiert, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin auf Acetylpyridin geprüft. Nach 5stündiger Reaktionsdauer wird die gelbe schwach warme Lösung vom Zink und Zinkacetat filtriert. Aus dem Filtrat fielen beim Stehenlassen nacheinander zwei Niederschläge:

1. Ein gelbroter, grobkristalliner Niederschlag, der ein Gemisch von Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) und Diacetyl- (dihydro-γ,γ'-dipyridyl) ist.
2. Ein gelber kristalliner Niederschlag, der langsam aus dem Filtrat des gelbroten Niederschlags ausfällt und aus Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) besteht.

Ein Teil des Filtrates wurde essigsauer ausgeäthert; der Ätherrückstand enthielt neben viel Essigsäure ein gelbrotes Öl, in dem jedoch kein 4-Acetylpyridin nachgewiesen werden konnte.

Beim Ausäthern des alkalisch gemachten zweiten Teils des Filtrats wurde ein rotes Öl erhalten, aus dem schöne orange Kristalle fielen, die sich als Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) erwiesen. Der Rest des roten Öls wurde destilliert. Es enthält Pyridin, wenig Äthylpyridin und andere höher siedende Basen. Acetylpyridin konnte jedoch nicht gefunden werden.

Versuche mit Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl).

Zur Prüfung der Frage, ob die Reduktion des Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyls) zum 4-Äthylpyridin in verdünnter Essigsäure oder auch Essigsäureanhydrid vor sich geht, wurden folgende Versuche angestellt (bei Zimmertemperatur):

1. 5 g reines Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) wurden in 50 cm^3 Eisessig und 25 cm^3 Wasser gelöst und mit 10 g Zinkstaub unter Kühlung 6 Stn. gerührt. Nachdem vom Zinkstaub abfiltriert war, wurde das gelbe Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei fiel aus der noch schwach sauren Lösung das unveränderte Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) fast quantitativ wieder aus.

2. 5 g Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) wurden in 40 g Essigsäureanhydrid (= 48 g Essigsäure) gelöst, mit 75 cm^3 Wasser versetzt und 15 g Zinkstaub zugegeben.

3. 5 g Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) wurden in 40 g Essigsäureanhydrid (= 48 g Essigsäure) gelöst und zur Lösung 120 cm^3 Wasser und 5 g Zinkstaub gegeben.

Diese beiden letzten Ansätze wurden zwei Tage geschüttelt. Aus den alkalisch gemachten Lösungen konnten keine Pyridinbasen ausgeäthert werden. Damit dürfte der Beweis erbracht sein, daß unter den gegebenen Verhältnissen keine Reduktion eintritt.

Nun wurden Versuche bei höherer Temperatur angestellt:

1. 5 g Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) wurden in 50 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und zusammen mit 20 g Zinkstaub auf dem Wasserbad erhitzt. Nach kurzem Erwärmen tritt eine starke Reaktion ein. In dem öligen, viel Zinkacetat enthaltenden Reaktionsprodukt konnte beim Alkalischmachen kein Geruch nach Pyridinbasen wahrgenommen werden; beim Ausäthern der alkalischen Lösung wurde auch kein Rückstand erhalten.

Der nächste Versuch wurde bei der Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids durchgeführt:

2. 50 g Essigsäureanhydrid und 10 g Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) wurden auf dem Dampfbad (ca. 80°) erwärmt und in die Lösung auf einmal 20 g Zinkstaub eingetragen. Es trat sofort eine leb-

hafte Reaktion ein, wobei das Essigsäureanhydrid zum Sieden kam. Nach dem Nachlassen der Reaktion wurde noch zwei Stdn. über freier Flamme im Sieden erhalten. Das ölige Reaktionsprodukt, das kein unverändertes Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) mehr enthält, scheidet beim Alkalischmachen mit Natronlauge ein rotes Öl ab, das den starken, charakteristischen Geruch des 4-Äthylpyridins besitzt. Während der Reaktion hatten sich wenig orange Kristalle an der Wand des Reaktionskölbchens abgeschieden, die sich als Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-Dipyridyl) erwiesen und wahrscheinlich aus dem Ausgangsmaterial stammen. Das rote Öl wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand destilliert; die Ausbeute betrug 5,5 g Rohbase, das sind 62% der theoretisch möglichen Menge.

Zu Identifizierung der Verbindung stellte ich das Chloroplatinat her: 1 g rohes 4-Äthylpyridin wurde mit 5—10 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und dann mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt Die gelben Kristalle wurden erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei 80—100° getrocknet und dann analysiert.

14,35 mg Subst.: 4,45 mg Pt

$C_7H_9N)_2:H_2PtCL_6$ (624,2)

Ber.: 31,28% Pt

Gef.: 31,01%

15,44 mg Subst.: 0,65 cm^3 N_2 (24° u. 749 mm)

Ber.: 4,49% N_2

Gef.: 4,78%

Versuch mit Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl):

5 g Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) und 15 g Zinkstaub wurden in 25 cm^3 Essigsäureanhydrid 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es trat anfangs starke Reaktion ein, doch wurde das Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) nicht verändert. Erst nachdem das Reaktionsgemisch 8 Stdn. lang im Sieden gehalten worden war, wurde die Lösung rot. Doch war noch sehr viel ungelöstes Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) vorhanden. Nach einer Reaktionsdauer von 12 Stdn. wurde das Erhitzen eingestellt, nach dem Erkalten vom Zinkstaub und noch vorhandenem Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridil) filtriert und das Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) mit Wasser vom Zinkstaub dekandiert. Es wurden 3 g Diacetyl-(dihydro-γ,γ'-dipyridyl) zurückerhalten.

Aus dem Filtrat schieden sich beim Alkalischmachen braune, harzige Flocken ab, die pyridinähnlichen Geruch hatten. 4-Äthylpyridin konnte nicht nachgewiesen werden.

Dipropionyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl).

In 100 g Propionsäureanhydrid und 50 g Pyridin werden unter starkem Rühren auf einmal 50 g Zinkstaub eingetragen. (Die ganze Zinkstaubmenge muß hier sofort zugegeben werden, weil die Reaktion sehr träge verläuft.) Das Reaktionsgemisch erwärmt sich am Anfang ein wenig und wird langsam gelb; ein Niederschlag bildet sich nicht, oder nur in kleinen Mengen. Nach einer Reaktionsdauer von 8 Stdn. wurde auf 50—60° erwärmt und vom Zinkstaub und Zinkpropionat filtriert.

Aus dem öligen Filtrat fällt beim Abkühlen nicht wie beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid das γ,γ'-Dipyridyl-Derivat in schönen Kristallen aus, sondern es bleibt gelöst. Auch beim Versetzen mit Wasser scheidet sich nur ein Öl ab, das nach einwöchigem Stehen in kaltem Wasser erstarrt. Die erhaltene gelbe Verbindung, die nun abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde, ist sehr unbeständig. Sie bildet schon nach kurzer Zeit an der Luft, oder auch im schlechten Vakuum, durch Selbstoxydation γ,γ'-Dipyridyl. Sehr schwierig ist es auch, die gelbe Verbindung vollkommen trocken zu erhalten. Erst nach längerem Trockensaugen (1 Stde.) und Aufbewahren im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd wurde ein einigermaßen trockenes Präparat erhalten. Temperaturerhöhung ist beim Trocknen zu vermeiden, da sonst sofort Zersetzung zu γ,γ'-Dipyridyl eintritt.

Die gelbe Verbindung, die in Analogie zum Essigsäureanhydrid Dipropionyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) sein muß, wurde in sehr kleinen Kristallen erhalten, deren Form nicht erkannt werden konnte. Die Kristalle lösen sich leicht in Propionsäureanhydrid und Alkohol, in Wasser sind sie unlöslich.

30,64 mg Subst.: 2,76 cm^3 N_2 (18° u. 741 mm)
$C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272,2)
Ber.: 10,28% N_2
Gef.: 10,30%

4-Propylpyridin:

Da sich das 4-Äthylpyridin mit bedeutend besserer Ausbeute bei einer Reaktionstemperatur zwischen 80 und 100° bildet, wurde das Reaktionsgemisch, 100 g Propionsäureanhydrid, 50 g Pyridin und 50 g Zinkstaub, nach 1stg. Rühren bei Zimmertemperatur, wobei nur schwache Selbsterwärmung auftritt, noch 6 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei bildet sich eine ölige, orange Lösung und ein Bodensatz von Zink und Zinkpropionat.

Die warme Lösung wird vom Bodensatz filtriert und das beim Erkalten erstarrende Filtrat mit starker Natronlauge alkalisch ge-

macht. Dabei scheidet sich sofort ein oranges Öl ab, das sehr stark und dem Äthylpyridin ähnlich riecht. Das Öl wird ausgeäthert, der Äther abgedampft und das 4-Propylpyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat der Wasserdampfdestillation wurde im Scheidetrichter aufgefangen, wo sich das 4-Propylpyridin als ölige Schicht farblos abschied. Die rohe Pyridinbase wurde nochmals destilliert; die Fraktion zwischen 175 und 180° stellt ziemlich reines 4-Propylpyridin dar. Beim Stehen an der Luft bräunte sich die Verbindung schon nach einigen Minuten. Die Ausbeute betrug 25—30% der theoretisch möglichen Menge. Zur Identifizierung des 4-Propylpyridins wurde das Chloro-platinat hergestellt:

4-Propylpyridin-chloro-platinat:

1 g 4-Propylpyridin wurde in wenig Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert und die Lösung mit einem Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Sofort fiel ein Niederschlag von glänzenden, orangen Blättchen, die sich in Wasser schwer lösen, sich aber leicht aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren lassen. Die orangen Blättchen schmelzen zwischen 193—195°; ab 205° tritt Zersetzung ein.

51,52 m Subst.: 15,39 mg Pt
$(C_8H_{11}N)_2:H_2PtCl_6$ (652,4)
Ber.: 29,92% Pt
Gef.: 29,87%
32,09 mg Subst.: 1,31 cm^3 N_2 (20° u. 736 mm)
Ber.: 4,29% N_2
Gef.: 4,60%

Versuche mit Benzoesäureanhydrid.

50 g Benzoesäureanhydrid wurden in 50 g Pyridin gelöst, die Lösung mit 25 g Zinkstaub versetzt und 8 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stark gerührt. Anfangs erwärmte sich die Lösung etwas, doch trat keine Färbung auf. Nach dem Absaugen vom Zinkstaub wurde das gelbe Filtrat mit Wasser vermischt, um das Pyridin aufzunehmen. Dabei bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der mit wenig orangem Öl durchsetzt war. Mit Äther konnte das Öl aus der Kristallmasse herausgelöst werden.

Die gelben Kristalle wurden aus Benzol (auch Essigester) umkristallisiert. Die gereinigte Verbindung, rein weiße Stäbchen oder Prismen, schmilzt bei 310°. Bei 180° tritt jedoch schon starke Gasentwicklung und Sintern ein. Das entweichende Gas ist Pyridin, wie beim trockenen Erhitzen festgestellt werden konnte. In verdünntem wäßrigen Ammoniak lösen sich die weißen Kristalle lang-

sam auf. Der Ammoniakgeruch verschwindet dabei und Pyridin ist deutlich zu riechen. Aus der ammoniakalischen Lösung konnte mit verdünnter Salzsäure ein Niederschlag erhalten werden, der in weißen Blättchen kristallisiert und bei 120° schmilzt: Benzoesäure.

Beim Verbrennen der oben genannten weißen Stäbchen vom Schmelzpunkt 310° bleibt ein Rückstand von Zinkoxyd. Der Stoff kann also durch Untersuchung und Analyse als eine Zinkbenzoat-Pyridin-Verbindung betrachtet werden. Als solche hätte er folgende Zusammensetzung:

$(C_6H_5COO)_2Zn : C_5H_5N$ (386,5)

29,81 mg Subst.: 10,15 mg H_2O
66,72 mg CO_2
Ber.: 59,01% C 3,91% H_2
Gef.: 61,04% 3,81%
41,94 mg Subst.: 1,1 cm^3 N_2 (24° u. 741 mm)
Ber.: 3,61% N_2
Gef.: 2,94%

Der Zinkgehalt wurde aus dem Zinkoxyd-Rückstand bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung berechnet.

35,98 mg Subst.: 6,84 mg ZnO
Ber.: 16,9% Zn
Gef.: 15,2%

Der ungenaue Kohlenstoff-Wert ergibt sich dadurch, daß die Substanz leicht Pyridin abgibt.

Wird derselbe Versuch bei Dampfbadtemperatur durchgeführt, so entsteht eine dunkelrot gefärbte Lösung mit wenig Niederschlag: 50 g Benzoesäureanhydrid, 50 g Pyridin und 20 g Zinkstaub wurden zwei Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Dann wurde die dunkle Lösung vom Bodenkörper abgesaugt. Aus dem Rückstand, der noch reichlich Zink enthält, wurde die entstandene Zinkbenzoat-Pyridin-Verbindung mit Benzol herausgelöst. Dann machte ich die dunkelrote Lösung mit starker Natronlauge alkalisch und ätherte das sich ausscheidende rote Öl aus. Aus dem Ätherrückstand konnte mit Wasserdampf nichts abdestilliert werden. Auch der Versuch, aus dem öligen Rückstand ein Hydrazon zu isolieren, führte zu keinem Erfolg. Da sich kein Keton oder Aldehyd nachweisen ließ, interessierte das rote Öl nicht weiter.

Versuche mit Phtalsäureanhydrid.

50 g fein zerriebenes Phtalsäureanhydrid wurde in 25 g Pyridin gelöst und unter starkem Rühren bei Zimmertemperatur mit 20 g Zinkstaub und weiteren 25 g Pyridin innerhalb 2 Stdn. versetzt.

Nach 6 Stdn. hatte sich ein Niederschlag gebildet, der fast nur aus Zinkphtalat und wenig gelblichen Nadeln bestand.

Derselbe Versuch wurde nun bei erhöhter Temperatur durchgeführt:

50 g Phtalsäureanhydrid, in 50 g Pyridin gelöst und mit 20 g Zinkstaub versetzt, wurden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit (20—30 Min.) erstarrte die Lösung zu einer gelblichen, breiigen Masse. Es wurde dann unter Rühren noch 1—2 Stdn. weiter erhitzt.

Nach beendigter Reaktion wurde das Pyridin mit Wasser herausgelöst. Als ein in Wasser unlöslicher Rückstand bleibt eine graugelbe Kristallmasse. Der wäßrige Auszug färbt sich beim Stehen an der Luft langsam schwach violett; mit verdünnter Salzsäure konnten aus der violetten Lösung blaue Flocken gefällt werden, die sich in Alkohol leicht lösten, aber wegen der geringen Menge nicht untersucht werden konnten.

Die graugelbe Kristallmasse bestand aus zwei Kristallarten: Lange Nadeln und kleine Sternchen (dolchartige Formen). Die sternförmigen Kristalle, die Zinkphtalat waren, konnten mit verdünnter Salzsäure gelöst werden. Die unlöslichen Nadeln wurden mit Salzsäure haltigem Wasser gewaschen und bei 80° getrocknet. Aus Eisessig oder Pyridin konnte die Verbindung umkristallisiert werden; der umkristallisierte Stoff hat schwach gelbe Farbe und schmilzt bei 330°.

Eine orientierende Analyse zeigte, daß die Verbindung keinen Stickstoff enthält.

26,39 mg Subst.: 70,51 mg CO_2 u. 7,47 mg H_2O
Gef.: 72,87% C 3,17% H_2

Da die Verbindung keinen Stickstoff enthält und auch ohne Rückstand verbrennt (enthält kein Zink), kann folgende Zusammensetzung angenommen werden:

$$(C_8H_2O_4)x$$

$(C_8H_4O_2)_2 = C_{16}H_8O_4$ entspricht der Zusammensetzung des Diphtalyls, das Hantzsch[23]) durch Reduktion von Phtalsäureanhydrid in Eisessig mit Zinkstaub erhielt und dessen Kristallform und Schmelzpunkt mit dem des analysierten Stoffes übereinstimmen. Die erhaltene Verbindung ist dem nach Diphtalyl.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand enthielt nur Pyridin und wenig oranges Öl, das keine Ketonreaktion gab.

23) Hantzsch, B. 17, 2179.

Weitere Versuche über die Bildung des Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyls).

Reaktionsbedingungen nach Dimroth, jedoch in Kohlensäureatmosphäre:

250 g Essigsäureanhydrid und 50 g Pyridin wurden unter starkem Durchleiten von Kohlendioxyd und kräftigem Rühren mit 50 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. (Reaktionsbedingungen nach Dimroth.)

Erst nach einigen Stdn. färbte sich die Lösung gelblich und nach 6 Stdn. Reaktionsdauer begann langsam die Bildung eines gelben Niederschlages. Nach weiteren 4 Stdn. hatte sich ein starker, rein gelber Niederschlag von Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) gebildet. Bei der Weiterverarbeitung des Filtrates auf 4-Äthylpyridin fand ich dieselben Verhältnisse wie bei den Versuchen nach Dimroth. Das Kohlendioxyd wirkt also nur hemmend auf die Geschwindigkeit der Bildung des Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyls).

Darstellung in Sauerstoff-Atmosphäre:

In 250 g Essigsäureanhydrid und 50 g Pyridin wurde Sauerstoff eingeleitet, stark gerührt und 50 g Zinkstaub in kleinen Portionen innerhalb 4 Stdn. eingetragen. Schon nach Zugabe von wenig Zinkstaub trat starke Reaktion ein (Erwärmung). Die Lösung nahm rasch dunkle Farbe an. Ein Niederschlag bildete sich nur in geringer Menge. Dieser war graubraun und enthielt kein Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl), dagegen neben Zinkstaub und Zinkacetat noch γ,γ'-Dipyridyl[24]). Als Filtrat wurde ein rotbraunes Öl erhalten. Dieses Öl wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Es konnten jedoch keine Pyridinbasen im Ätherrückstand gefunden werden. Auch die Prüfung auf ein gebildetes Keton hatte ein negatives Ergebnis.

Reduktionsversuche mit Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl).

Nachdem ein Versuch, Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) nach Clemmensen zu reduzieren, nur zu Verharzungen geführt hatte, wurde die Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium versucht.

---

24) Dimroth und Heene oxydierten Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) zu γ,γ'-Dipyridyl durch Schütteln in Sauerstoff-Atmosphäre. B. **54**, 2934 1921).

Reduktion des Diacetyl-(tetra-γ,γ'-dipyridyls) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium:

1 g Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) wurde in einer Schüttelente in 20 cm^3 Alkohol aufgeschlämmt, mit 1 g Palladium-Katalysator versetzt und im Wasserstoff-Strom stark geschüttelt. Dabei ist ganz besonders darauf zu sehen, daß vor dem Schütteln jeder Sauerstoffrest aus der Schüttelente entfernt wird, da sonst eine Oxydation des γ,γ'-Dipyridyl-Derivates zu γ,γ'-Dipyridyl eintritt. Wenn die Lösung farblos geworden ist, wird vom schwarzen Palladium filtriert und das farblose Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Als Rückstand bleibt eine farblose Kristallmasse, die sich in fast allen Lösungsmitteln löst und daher nur schwer umzukristallisieren ist. Aus der alkoholischen Lösung kann mit sehr viel Äther nach langem Stehen eine Fällung erreicht werden. Die erhaltenen weißen Kristalle, die mit keinem der bisher behandelten Stoffe identisch sind, schmelzen bei 168°.

Darstellung von 4-Äthylpyridin und Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl) in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig.

In 75 cm^3 Eisessig, 75 cm^3 Essigsäureanhydrid und 60 cm^3 Pyridin wurden unter starkem Rühren langsam 50 g Zinkstaub eingetragen. Läßt man die Reaktion bei Zimmertemperatur ablaufen, so bildet sich nach ein bis zwei Stdn. ein gelber Niederschlag von Diacetyl-(tetrahydro-γ,γ'-dipyridyl). Bei höherer Reaktionstemperatur fällt dieser Niederschlag erst nach längerem Stehen der Lösung aus. Aus dem Filtrat schied sich beim Alkalischmachen ein oranges Öl ab, das den charakteristischen Geruch des Äthylpyridins hatte. Durch Ausäthern und Destillieren des Ätherrückstandes konnte Äthylpyridin in geringer Menge erhalten werden.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Wolz, wurde geboren am 19. Oktober 1909 zu Bütthard als Sohn des Bauern Georg Wolz und seiner Ehefrau Babette, geb. Deppisch.

In Bütthard besuchte ich 7 Jahre die Volkshauptschule und 3 Jahre die Volksfortbildungsschule. Von meinem 14.—20. Lebensjahre arbeitete ich bei meinem Vater als Bauer.

Im April 1931 trat ich nach 1½jähriger Privatvorbereitung in die 9. Klasse der Oberrealschule Aschaffenburg ein und legte dort im Februar 1932 die Reifeprüfung ab.

Seit dem Sommersemester 1932 widmete ich mich an der Universität Würzburg dem Studium der Chemie. Am 8. November 1933 bestand ich das erste und am 14. November 1934 das zweite Verbandsexamen. Mit vorliegender Arbeit war ich vom Wintersemester 1934/35 mit Sommersemester 1936 beschäftigt.